

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007662699 **Image available**

WPI Acc No: 1988-296631/ 198842

XRAM Acc No: C88-131720

XRPX Acc No: N88-224930

Static latent image developing toner - comprises polymer having low mol. wt. component contg. carboxyl gp. and crosslinked via polyvalent metal ion, and quat ammonium salt

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63217364	A	19880909	JP 8752435	A	19870305	198842 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8752435 A 19870305

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63217364	A	13		

Abstract (Basic): JP 63217364 A

Toner comprises polymer having a mol. wt. distribution of 2 gps. of high and low mol. wt. components. The lower component contains a carboxyl gp. and is crosslinked via a polyvalent metal ion. The toner also contains a quat. ammonium salt which gives a positive charge to the toner particle resin.

Pref. the C1.2 quat. ammonium salt is a cpd. of formula (I), where R1-R4 is 1-10C alkyl or aryl and X is an ion, e.g. a cpd. of formula (Ia).

USE/ADVANTAGE - Prod. has good low temp. fixing ability and resistance to off-set and graininess. In the developing characteristics, increase of charge amt. is rapid and charge distribution is narrow.

0/0

Title Terms: STATIC; LATENT; IMAGE; DEVELOP; TONER; COMPRISE; POLYMER; LOW; MOLECULAR; WEIGHT; COMPONENT; CONTAIN; CARBOXYL; GROUP; CROSSLINK; POLYVALENT; METAL; ION; QUATERNARY; AMMONIUM; SALT

Derwent Class: A89; E16; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-C09; A08-D05; A12-L05C2; E10-A22G; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 3173 0218 0231 2020 2300 2541 2585 2586 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 040 231 24- 341 393 473 48- 575 582 583 589 590 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 F011 F431 G010 G019 G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113 H141
H181 K0 K640 L7 L721 L722 M121 M122 M124 M129 M143 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232 M233
M273 M280 M281 M282 M283 M311 M320 M321 M322 M323 M342 M373 M391
M392 M393 M413 M414 M416 M510 M520 M521 M530 M531 M532 M533 M540
M620 M781 M903 M904 Q130 Q342 Q346 Q348 8842-C9201-U 8842-C9202-U

Generic Compound Numbers: 8842-C9201-U; 8842-C9202-U

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-217364

⑬ Int.Cl.⁴
G 03 G 9/08

識別記号
3 2 1
3 5 1

庁内整理番号
7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 第4級アンモニウム塩を含有する静電潜像現像トナー

⑯ 特 願 昭62-52435

⑰ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑱ 発 明 者 奥 山 雄 毅 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 池 内 覚 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 松 原 昭 年 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 新 井 光 隆 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

第4級アンモニウム塩を含有する
静電潜像現像トナー

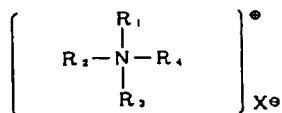
2. 特許請求の範囲

(1) 静電潜像現像剤に於て、トナー粒子樹脂の
主成分重合体が低分子量成分と高分子量成分の
2群に分たれる分子量分布を有し、少くとも前
記低分子量成分の重合体はカルボキシ基を含み
多価金属イオンを介して架橋されており、更に
トナー粒子樹脂に帯電序列に於て正電荷を与え
る第4級アンモニウム塩を含有することを特徴
とする静電潜像現像トナー。

(2) 前記第4級アンモニウム塩が下記一般式

(I) で表される化合物であることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像ト
ナー。

一般式(I)



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は炭素原子数1～
10個のアルキル基またはアリール基を表す。
Xは対イオンである。)

(3) 前記第4級アンモニウム塩が400～700nmの
波長域での吸光度が0.4以下であることを特徴
とする特許請求の範囲第1項または第2項記載
の静電潜像現像トナー。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は静電潜像の現像に用いる現像剤に関し、
特に乾式電子写真法に於る現像剤のトナーに関す
る。

【従来技術】

電子写真法に於て感光体上の静電潜像を現像し
トナー像を形成する現像剤としては、トナー自身
に磁性を与えてキャリア不要とした一成分系現像
剤或は実質上非磁性のトナーと磁性キャリアから
成る二成分系現像剤がある。該トナーには潜像の
有する静電荷の極性に於て正、負の電荷が付与
される。

一成分系現像剤は現像剤の管理が簡便である。他方二成分系では摩擦帯電の制御が容易であり、また現像性がよく、更にトナーに任意の色を与えることができるのでカラー電子写真には必須のものである。

このような現像剤に於て、解像力、階調再現性或はその他画質の向上を図るため、トナー及びキャリアの粒径を小ならしめる試みがなされている。例えば特開昭59-222847号、同59-222851号、同59-223467号等には粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子、 $50\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子を組合せて非接触現像する技術が述べられている。

しかしながら粒径を小さくすると現像特性に根本的影響を与える摩擦帯電性が劣化し、それに伴い各種の不都合が起り易い。

従来に於てもトナーの帯電性不良は問題になる所であって、帯電量分布が広いために、かぶりと鮮鋭性に劣り、また帯電量の立上りが遅いために現像部分からのトナー飛散が多くなりかぶりが発生する。これらの欠点の対策として、帯電性を補

込みによってトナーの保存性を劣化させ、帯電にむらを生じ且つ使用中に微粉の発生、耐オフセット性の低下を招き易い等、未だ満足すべき帯電制御剤はえられていない。

他方最近に於ては前記現像に於る現像特性が問題にされると同時に定着に於る定着特性に対する要求が厳しくなっている。

即ち、(イ) 複写機の過熱劣化を抑制すること、(ロ) 感光体の熱劣化を防止すること、(ハ) 定着器を作動せしめてから熱ローラが定着可能な温度にまで上昇するのに要するウォームアップタイムを短くすること、(ニ) 転写紙へ熱が吸収されることによる熱ローラの温度低下を小さくして多枚回に亘る連続コピーを可能にすること、(ホ) 熱的な安全性を高くすること、などの要請から、定着用ヒータの消費電力を低減させて熱ローラの温度をより低くした状態で定着処理を可能にすることが強く要求されている。従ってトナーにおいても低温定着性の良好なことが必要とされる。

更に現像、定着に到るまでの、及び該工程中の

強しまた帯電極性を制御する荷電制御剤が実用に供される。

正電荷を与える荷電制御剤としては、油溶性ニグロシン染料(特公昭41-2427号等)、第4級アンモニウム塩(米国特許3,565,654号、特開昭60-169857号、同58-11461号、同54-13441号、同52-10141号、同49-51951号等)、ポリアミン樹脂(特公昭53-13284号等)があり、また負電荷を与えるものとしては各種染料(特公昭41-6397号、同43-27596号、同51-29827号等)、金属錯体染料(特公昭45-26478号、特開昭57-104940号、同59-78361号等)がある。

しかしこれらの荷電制御剤は殆どのが有色であり、カラー電子写真用として不適合であるので、実質的に無色のものが探索され、特公昭55-42752号、特開昭57-104940号、同57-111541号、同59-78361号、同60-169857号等に紹介されている。

しかしながら一般に荷電制御剤はトナー樹脂との相溶性が悪く、フィラとして用いられることが多く、定着性が低下し、またトナー樹脂中への純

現像剤もしくはトナー自身の物性的な粒質特性が問題とされて、貯蔵環境特に高温多湿条件下に凝集を起すことなく正常な粉体形状を保つ耐ブロッキング性、現像に於る微粉化もしくは微粉放出を招く摩擦、摩擦、衝撃に対する耐崩壊性、感光体或はキャリアへのトナー付着(フィルミング)を起さない離型性ないしは非粘着性、更に定着に於て熱ローラに残留するトナーが後続の転写紙に転着するオフセット現象を避ける耐オフセット性等を備え良質な画像を提供できることが要求される。

これらの物性的な粒質特性に対応して、トナー粒子樹脂に於てカルボキシ基を導入した重合体を多価金属イオンでイオン架橋を施し耐ブロッキング性、耐オフセット性及び定着温度の許容幅を広げる提案がされている(特開昭57-178250号、同61-110155号及び同61-110156号等)。

しかしながら粒質特性に関する前記性向は互に相反的であることが多く、更に現像特性及び定着特性を包括した総合的対応が必要となっている。

【発明の目的】

本発明の目的は：

- (1) 現像特性に於て帯電量の立上りが早く、且つ帯電量分布が狭く、現像剤搬送体面上で均一な帯電性を示し且つ耐久性があり、
- (2) 定着特性に於て低温定着性がよく且つ耐オフセット性の良好な、
- (3) 粒質特性のよい

静電潜像現像トナーを提供することにある。

【発明の構成及び作用効果】

前記本発明の目的は、静電潜像現像剤に於て、トナー粒子樹脂の主成分重合体が低分子量成分と高分子量成分の2群に分たれる分子量分布を有し、少くとも前記低分子量成分の重合体はカルボキシ基を含み多価金属イオンを介して架橋されており、更にトナー粒子樹脂に帯電序列に於て正電荷を与える第4級アンモニウム塩を含有することの特徴とする静電潜像現像トナーによって達成される。

本発明の現像剤を構成するトナーに含有される樹脂としては、重合体成分中に存在するカルボキシ基と多価金属化合物とを反応させて得られる樹

ていれればよい。キャリア粒子や感光体表面との衝突によるトナー成分からなる微粉は、主に低分子量の比較的もろい成分に起因するため、このような低分子量成分を少なくとも金属イオン結合により架橋して、強靱とすることにより、フィルミングの要因である微粉の発生を抑制できる。

前記トナーの主成分樹脂の重合体を得るための単量体としては、スチレン系単量体、メタクリル酸等のアクリル酸、エステル系単量体の中から選ばれる少なくとも一種を必須成分とする重合体であることが好ましい。またカルボキシ基を有する重合体を得るには、上記単量体の他に、アクリル酸(メタクリル酸等を含む)及びその誘導体から選ばれる単量体を共重合すればよい。共重合するカルボキシ基を有する好ましい単量体としては、水酸基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びその誘導体とジカルボン酸化合物とのエステル化反応によって得られる構造の半エステル化合物である。

上記のように主鎖構成に影響の少ない位置にカル

脂を用いる。

前記トナーに含有される樹脂は、少なくとも低分子量成分と高分子量成分の少なくとも2群に分けられる分子量分布を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定された分子量分布曲線において、低分子量成分側の極大値が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、高分子量側で $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の少なくとも二つの極大値を有することが好ましい。このような設計を行なうことにより、より低温にて定着が可能となり、また熔融時の弾性率を高くできることにより耐オフセット性をさらに向上することができる。同時に耐ブロッキング性も併せて良好とすることができる。さらに高分子量成分により樹脂を強靱にすることができて、キャリアや感光体との衝突による微粉の発生を抑制して、キャリアや感光体表面の汚染を防止できる。

多価金属化合物と反応してイオン結合を生成するためのカルボキシ基の導入に際しては、少なくとも前記低分子量成分にカルボキシ基が導入され

ボキシ基が導入されていると、化学構造の立体障害が小さくなり多価金属化合物との反応が効率よく進行し、本発明の目的を達成するための有効なイオン結合を生成し、良好な架橋構造とすることができる。

前記スチレン系単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げるることができる。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

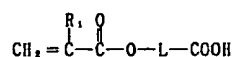
トナー用樹脂はトナー製造時に適度の粉砕性を有することが必要であり、共重合体中のスチレン成分の含有率が30重量%以下では粉砕性が低下す

る傾向があるので該含有率は通常30重量%以上、好ましくは40重量%以上とされ、上限は一般に95重量%であることが好ましい。

前記アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステルなどを挙げるができる。

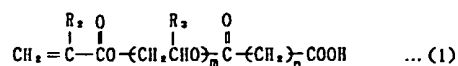
(A)で示すことができる。

一般式(A)

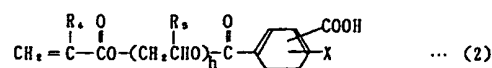


ただし、前記一般式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表し、置換基を有してもよい。R₁は水素原子またはメチル基を表す。

更に好ましい化合物として次の式(1)~(4)で示すことができる。



ただし、式中、R₂、R₃は水素原子またはメチル基を表し、nは1~14、nは0~8を表す。



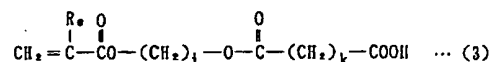
前記半エステル化合物を形成するカルボキシ基含有化合物としては、例えばマロン酸、こはく酸、グルタル酸などの脂肪族ジカルボン酸化合物もしくはフタル酸などの芳香族ジカルボン酸化合物が挙げられ、水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体とのエステル化反応により半エステル化合物を得ることができる。

上記ジカルボン酸化合物はハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよく、又酸無水物であってもよい。

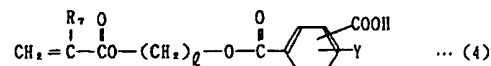
そして上記水酸基含有アクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを1モル又は2モル以上付加せしめたものでもよく、或いはアクリル酸もしくはメタクリル酸にプロピレングリコール等の二価アルコールをエステル化反応させたヒドロキシアルキルエステルであってもよい。

前記好ましい半エステル化合物は、次の一般式

ただし、式中R₄、R₅はH又はCH₃、hは1~14の整数を表し、Xは水素原子、ハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基を表す。



ただし、式中、R₆はH又はCH₃、jは3~6の整数、kは0~8の整数を表す。



ただし、式中、R₇はH又はCH₃、lは3~6の整数、YはH、ハロゲン族元素、低級アルキル基又はアルコキシ基を表す。

前記式(1)~(4)で示される半エステル化合物の中でも式(1)で示されるものが好ましい。

前記式(1)で示される半エステル化合物としては、例えばこはく酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、こはく酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ

(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステルなどが挙げられる。

前記スチレン系単量体、アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸エステル系単量体および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸化合物とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物とから得られる重合体は、その単量体単位の含有割合として、前記スチレン系単量体が30～95重量%、好ましくは40～95重量%であり、アクリル酸エステル系単量体もしくはメタクリル酸エステル系単量体が70～5重量%、好ましくは5～50重量%であり、前記半エステル化合物が0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%であるのが望ましい。

前記アクリル酸エステル系単量体もしくはメタクリル酸エステル系単量体の含有量が、70重量%よりも多く、あるいは前記半エステル化合物の含有量が0.5重量%よりも少なくなると、高温定着

前記多価金属化合物の添加量は、重合体を構成する単量体の種類およびその量により相違して一概に言うことができないが、例えば重合体が、前記スチレン系単量体、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体および前記半エステル化合物とで低分子量成分および高分子量成分が構成されているときには、仕込んだ半エステル化合物1モルに対して0.1～1モルで十分である。

この多価金属化合物と前記重合体とを反応させるには、例えば溶液重合法により重合して得た前記重合体を含有する溶液に、前記金属化合物あるいは前記金属化合物を分散した溶液を混合し、昇温して約1～3時間かけて脱溶剤を行ない、系内の温度が150～180℃程度に達した状態で1時間以上この温度に維持して反応を完結させるのが良い。場合によっては、前記重合を開始する以前に金属化合物を溶剤と共に反応系内に存在させても良く、また脱溶剤として得られた前記重合体と前記多価金属化合物とをロールミル、ニーダ、押出機などを使用して熔融混練してもよい。

時における耐オフセット性が悪化することがあり、また、耐ブロッキング性、耐可塑剤性が低下することがある。

本発明のトナー樹脂に含有される前記カルボキシ基を有する重合体と反応させる前記多価金属化合物の金属元素としては、Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ti, Ge, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni, Co, Zr, Se, などが挙げられる。

これらの各種の元素の中でもアルカリ土類金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)および亜鉛族元素(Zn, Cd)が好ましく、特にMgおよびZnが好ましい。

これら多価金属化合物としては、例えば前記各種の元素の非化合物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、灰化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化合物、テルル化合物、窒化物、硝酸塩、りん化合物、ホスフィン酸塩、りん酸塩、炭酸塩、オルトけい酸塩、酢酸塩、しょう酸塩、メチル化合物およびエチル化合物などの低級アルキル金属化合物などが挙げられる。これらの中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

かくして得られる前記重合体と多価金属化合物とが反応して得られる樹脂は、重合体成分に含有されているカルボキシ基と金属原子とがイオン結合していて、このイオン結合により一種の架橋構造が現出している。このイオン結合は共有結合などに比較してはるかにゆるやかな結合である。

前記トナー主成分樹脂の重合体分子量分布に於て低分子量成分の分子量分布の極大値が前記範囲よりも小さいと耐ブロッキング性が悪化することがあり、また前記範囲よりも大きいと定着性が低下することがある。また前記高分子量成分の分子量分布の極大値が前記範囲よりも小さいと、耐オフセット性、耐久性、耐高温多湿性が悪化することがあり、前記範囲よりも大きいと定着性が悪化することがある。

さらに分子量分布の観点から言うと、低分子量成分と高分子量成分とからなる重合体の分子量分布としては、重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n)(以後 M_w/M_n と表記する)の値が3.5以上、好ましくは4.0～4.0であるのが望ましい。

分子量分布が低分子量部分と高分子量部分とに双峰分布をなす前記樹脂は、さらに高分子量成分の含有量が樹脂全体の15%以上、特に15~50重量%であることが好ましい。高分子量成分の含有量が15重量%よりも少ないと、耐オフセット性や耐久性の低下を生じることがある。

本発明における樹脂は、前述のような分子量双峰分布を有するものであればどのような製造方法によるものであっても良い。例えば、重合により高分子量成分か低分子量成分のいずれか一方の重合体成分を先ず生成させる第1段目の重合を行ない、次いで、この生成した一方の重合体成分を、他方の重合体成分を構成する重合体を与える単量体に溶解させて第2段目の重合を行なうことにより他方の重合体成分を生成させ、結果として分子量双峰分布を有する重合体を得ることができる。このように二段重合により得られる重合体は、低分子量成分と高分子量成分とが、分子レベルで均一に混合してなるものと推定される。

この二段重合は、例えば溶液重合法、懸濁重合

法、乳化重合法などにより行なうことができるが、中でも、溶液重合法が好ましい。

一方、分子量が双峰分布になっている重合体は、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とを混合しても得ることができるが、混合により得た双峰分布の重合体は、分子レベルでは、均一に混合されていないことがあるので、本発明における重合体としては、前記二段重合法により得られるものが特に好ましい。

さらに、本発明におけるトナー樹脂は、ガラス転移点が50~80℃であり、またその低分子量成分のガラス転移点が50℃以上、好ましくは55℃以上であり、また高分子量成分が85℃以下であり、好ましくは80℃以下であるのが望ましい。

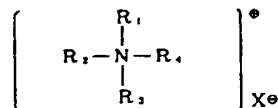
ガラス転移点の調整によって耐ブロッキング性を改善することができるからである。なお、ガラス転移点の調整は、単量体の種類を適宜に選択することによって容易に調整することができる。

さらにまた、本発明における前記トナー樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲で、その分子鎖中

に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレンなどの単量体単位が含有されていても良いし、前記モノマの重合体がブレンドされていても良い。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が含まれていてもよい。

次に本発明に係る第4級アンモニウム塩は下記一般式〔I〕で表される化合物が好ましい。

一般式〔I〕



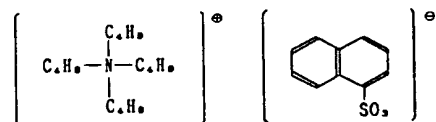
式中、 R_1, R_2, R_3 及び R_4 は炭素原子数1~10個のアルキル基、アリール基を表す。該アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の各基が挙げられ、また分岐を有してもよい。アリール基としては、ベンジル、フェニル基等が挙げられる。Xは対イオンを表しハロゲンイオン、サルフェート、スルホネート、ホスフェート或はナイトレート等からの陰イオンである。

またこれらの第4級アンモニウム塩は可視光域400~700nmに於て0.4以下の吸光度であることが好ましい。

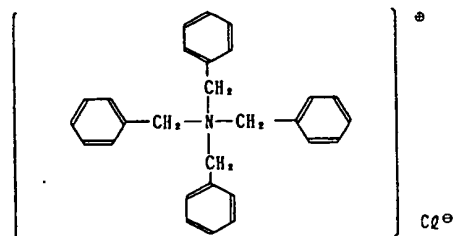
次に前記第4級アンモニウム塩の具体例を示す。

例示化合物：

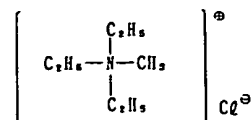
A 1



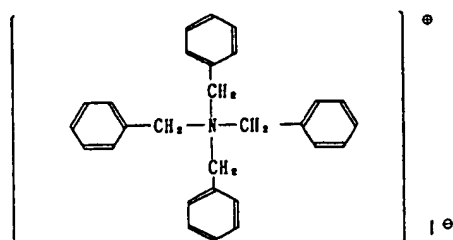
A 2



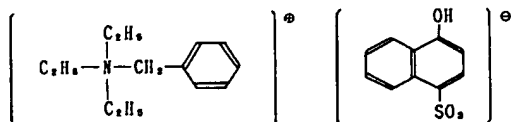
A 3



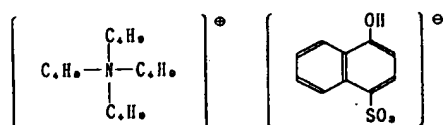
A 4



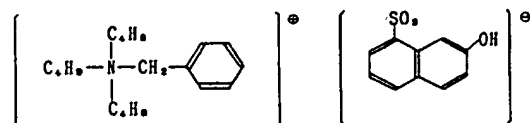
A 5



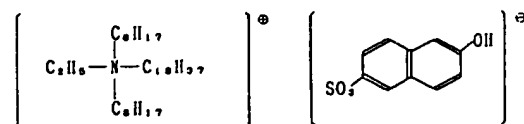
A 6



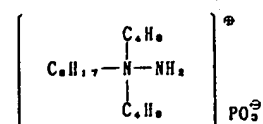
A 7



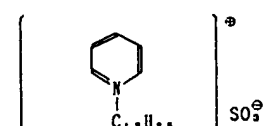
A 8



A 9



A 10



前記第4級アンモニウム塩のトナー粒子への添加量はトナー樹脂の種類或はキャリアを併用するか否かまた、トナーを着色する顔料の種類、量によって異なるけれども、トナー樹脂に対して0.1~20wt%、好ましくは0.3~10wt%である。

該アンモニウム塩を適量添加することによってトナーに添加する着色顔料に基因する帯電性のバイアスを補償し所定の帯電性をトナー粒子に与えることができ画質制御、装置仕様に関し甚だ好都合となる。

またトナーの帯電量をQ、併用するキャリア量をMとするとき、Q/Mの値を高めることができ帯電量の立上りが良好となり、効率向上に伴いトナー飛散が低減し、且つトナーの最大帯電容量に対する帯電率(%)の前記Q/Mに関する分布幅が狭くなることによって鮮明な画質とすることができる。また連続コピーに於て帯電量一定を保つことができ安定した耐久性が付与される。

尚該第4級アンモニウム塩は公知の方法で合成することができる。

本発明のトナーは、以上のような特定の樹脂中に着色剤を含有して成るものであるが、更に必要に応じて樹脂中に磁性体、特性改良剤を含有してもよい。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシ

ン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキザレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77286)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常樹脂100重量部に対して1~20重量部程度である。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、

マンガン—銅—錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形で樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り1~70重量部、好ましくは10~50重量部である。

前記特性改良剤としては、定着性向上剤に、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステル系ワックス、部分けん化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固形のパラフィンワックス、ポリアミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンニス、脂肪族フロロカーボンなどを用いることができる。特に軟化点（環球法 J I S K 2531）が60~150℃のワックスが好ましい。

更に本発明のトナーは、流動性向上剤等の無機微粒子を混合して用いることが好ましい。

本発明において用いられる前記無機微粒子としては、一次粒子径が $5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ であり、好まし

くは $5\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ である粒子である。また BET 法による比表面積は $20\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。トナーへ混合される割合は0.01~5wt%であり好ましくは0.01~2.0wt%である。このような無機微粉末としては例えば、シリカ微粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレー、雲母、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などが挙げられるが、シリカ微粉末が特に好ましい。

ここでいうシリカ微粉末は Si—O—Si 結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれも含まれる。また、無水二酸化硅素の他、硅酸アルミニウム、硅酸ナトリウム、硅酸カリウム、硅酸マグネシウム、硅酸亜鉛などいずれでもよいが、 SiO_2 を85重量%以上含むものが好ましい。

定のトナーを用いて現像剤を調製しそれを用いて常用の電子写真複写機により潜像の形成及び現像を行い、得られたトナー像を転写紙上に静電転写した上加熱ローラの温度を一定温度に設定した加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する。

本発明に係るトナーは、転写紙上のトナーと加熱ローラとの接触時間が1秒以内特に0.5秒以内であるような定着を行う際に特に好ましく用いられる。

本発明におけるキャリアとしては磁性体材料が好ましく、磁場によってその方向に強く磁化する物質、例えばフェライト、マグネタイトをはじめとして鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性を示す金属、あるいはこれらの金属を含む合金または化合物、強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン—銅—アルミニウムもしくはマンガン—銅—錫などのホイスラー合金とよばれる種類の合金または二酸化クロム等が使用できる。

これらシリカ微粉末の具体例としては、種々の市販のシリカがあるが、表面に疎水性基を有するものが好ましく例えば AEROSIL R-972, R-974, R-805, R-812(以上アエロジル社製)、タラノックス500(タルコ社製)等が挙げられる。その他シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、陽鎖にアミンを有するシリコンオイル等で処理されたシリカ微粉末などが使用可能である。

本発明の画像形成方法としては上記のような特

本発明に係るトナーの好適な製造方法の一例を挙げると、まず、バインダの材料樹脂もしくはこれに必要な応じて着色剤等のトナー成分を添加したものを、例えば、エクストルーダにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉砕し、これを分級して、望ましい粒径のトナーを得ることができる。あるいはエクストルーダにより熔融混練したものを熔融状態のままスプレードライヤ等により噴霧もしくは液体中に分散させることにより望ましい粒径のトナーを得ることができる。

フェライトとは、ここでは鉄を含有する磁性酸化物を総称しており、 $M \cdot Fe_2O_3$ (Mは2価の金属)の化学式で示されるスピネル型フェライトに限定しない。フェライトは含有金属成分の組成を変えることにより種々の磁気特性が得られるために、本発明の目的に合ったキャリアを得るのに特に好ましい。また、フェライトは酸化物であるため、その比重が鉄粉やニッケル粉等の金属粉より小さくて軽量であるから、トナーとの混合、攪拌が容易になり、均一なトナー濃度や帯電量を實現する上で好適である。しかも、フェライトは、鉄粉、ニッケル粉、コバルト粉等に比べて電気抵抗が大きい(10⁸~10¹²Ωcm)、現像ギャップに高いバイアス電界が印加される現像方法に十分使用可能なキャリアを實現できるという長所を有する。

前記フェライトは、外部磁場1000 Oe下における飽和磁化が10~40emu/g、保磁力が0.1~100 Oeであることが好ましく、また抵抗率が1×10⁸~1×10¹²Ωcm、比重が4.0~5.5、空隙率が1.0~

平均粒径は、顕微鏡により各粒子の粒径を実測して求められた値である。

また、粒子の固有抵抗(抵抗率)は、粒子を0.50 cm³の断面積を有する容器に入れてタッピングした後、詰められた粒子上に1 kg/cm²の荷重をかけて厚さを1 mm程度とし、荷重と底面電極との間に10³~10⁵ V/cmの電界を発生させてそのとき流れる電流値から求められる。

上述のトナーとキャリアの混合比は、トナー濃度(現像剤に占めるトナーの重量比)が1~40wt%、好ましくは1.5~25wt%に設定するのが適当である。

本発明においてガラス転移点とは、示差走査熱量計「低温DSC」(理学電気社製)を用い、昇温速度10℃/分で測定した際に、ガラス転移領域におけるDSCサーモグラムのガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点と定めたときの値をいう。

10%が好ましい。

本発明において、さらに好ましい画像を得るために、トナー粒径(重量平均)は20μm未満、特に15~1μmの範囲であることが望ましい。

15μmを超える場合高解像力ですぐれた階調再現性が得られにくく、特に20μm以上で細字の解像力が低下する。又1μm未満では、かぶり、トナーの飛散が発生して鮮明な画像が得られない。

本発明におけるキャリアは、解像力や階調再現性を向上させるため、好ましくは球状であり、重量平均粒径が200μm以下、特に5μm以上100μm以下のものが好適である。ここでキャリア粒子径が100μm、特に200μmを超えると現像性が悪くなり、画質が低下する。又5μm未満だと現像剤の現像性、摩擦帯電性、流動性等が悪くなり、かつキャリア飛散が生じ易くなる。

なお、本発明でいうトナー及びキャリアの粒径、又は平均粒径は重量平均粒径を意味し、該トナーの重量平均粒径はコールタカウンタ(コールタ社製)で測定された値であり、キャリア粒子の重量

重合体における数平均分子量M_n及び重量平均分子量M_wの値は種々の方法によって測定することができ、測定方法によって若干の変動がある。

本明細書においては、M_n及びM_wを下記の測定法によって得られる値と定義する。

すなわち、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)によって以下に記す条件で重量平均分子量M_w及び数平均分子量M_nを測定する。温度40℃において、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1.2mlの流速で流し、濃度0.2g/20mlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として3ng注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行ったNBS 706ポリスチレン標準試料が、

重量平均分子量 M_w = 28.8 × 10⁴

数平均分子量 M_n = 13.7 × 10⁴

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを採用してもよい。具体的には、例えばTSK-GEL、GMH。(東洋曹達社製)等を用いることができる。

また吸光度は、花王社製(ポリエステル)樹脂100部に対して、4級アンモニウム塩、有機化合物10部入れ、メチルエチルケトン100gに対して、10g入れ、ガラスビーズと共に攪拌させた。これを金属板上に20μmの厚さに塗って、これをはがして、日立社製330型分光器で吸光度を測定する。

【実施例】

次に具体的に本発明の実施事例を挙げて説明する。

(樹脂の合成)

合成例 1

2ℓのセパラブルフラスコにトルエン400mlを入れ、フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、フラスコ内のトルエンを加熱してこれ

(1)は 4.0×10^5 と 7×10^3 とに極大値を有して、分子量に関し双峰分布であった。

合成例 2

スチレン192gおよびn-ブチルアクリレート48gの代りにスチレン100g、n-ブチルアクリレート40gおよびn-ブチルメタクリレート60gを使用して高分子量の重合体成分を製造し、スチレン164g、n-ブチルアクリレート56g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80gの代りにスチレン400g、n-ブチルメタクリレート192g、メチルメタクリレート160gおよびモノアクリロイルオキシエチルイソフタレート48gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8gの代りに酢酸亜鉛22.4gを使用した外は、前記合成例1と同様にして、樹脂(2)を製造した。

この樹脂(2)は、前記合成例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 3.0×10^5 と 8.6×10^3 とに極大値を有していた。

を還流した。

次いでフラスコ内に、スチレン192g、n-ブチルアクリレート48gおよび過酸化ベンゾイル0.5gを入れて、還流下に12時間かけて第1段目の重合反応を行ない、高分子量の重合体成分を製造した。

12時間の経過後に、前記フラスコ内に、スチレン164g、n-ブチルアクリレート56g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80gおよび過酸化ベンゾイル8gの混合物を、2時間かけて滴下しながら2段目の重合反応を行なった。

前記混合物の滴下終了後に、さらに1時間かけて還流温度で第2段目の重合反応を継続して、低分子量の重合体成分を製造した。その後、前記フラスコ内に酸化亜鉛8gを添加して1時間攪拌した。

その後、減圧下に溶剤であるトルエンを留去してカルボキシル基含有の側鎖を有する重合体と酸化亜鉛との反応生成物である樹脂(1)を得た。

この樹脂(1)の分子量分布を、東洋曹達(株)製のHLC-802URで測定したところ、この樹脂

合成例 3

スチレン192g、n-ブチルアクリレート48gおよび過酸化ベンゾイル0.5gの代りに、スチレン133g、2-エチルヘキシルアクリレート20g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート8gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.6gを使用して高分子量の重合体成分を製造し、

スチレン164g、n-ブチルアクリレート56g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80gおよび過酸化ベンゾイル8gの代りにスチレン664g、2-エチルヘキシルアクリレート56g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80gおよびアゾビスイソブチロニトリル10gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8gの代りに酸化マグネシウム12.8gを使用した外は、前記合成例1と同様にして、樹脂(3)を製造した。

この樹脂(3)は、前記合成例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 5.5×10^5 と 6.0×10^3 とに極大値を有していた。

合成例 4

スチレン192g、*n*-ブチルアクリレート48gの代りに、スチレン180g、*n*-ブチルアクリレート48gおよびメチルメタクリレート12gを使用して高分子量の重合体成分を製造し

スチレン164g、*n*-ブチルアクリレート56g およびモノアクリロイルオキシエチルサクシネート80gの代りにスチレン600g、*n*-ブチルメタクリレート56g、メチルメタクリレート120g およびモノアクリロイルオキシエチルサクシネート24gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8gの代りに酸化亜鉛2.4gを使用した外は、前記合成例1と同様にして、樹脂(4)を製造した。

この樹脂(4)は、前記合成例1と同様にしてその分子重量分布を調べたところ、 2.0×10^5 と 3.2×10^5 とに極大値を有していた。

比較合成例(1)

スチレン164g、*n*-ブチルアクリレート56g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80gの

フラスコ内に酸化亜鉛18gを添加した。

その後、溶剤であるトルエンを減圧下に留去してカルボキシル基を有する側鎖を有する重合体と酸化亜鉛との反応生成物である樹脂(6)を得た。

前記合成例1と同様にしてこの樹脂(6)の分子重量分布を測定したところ、この樹脂(6)は、 2×10^4 に極大値を有して、分子重量に関する単峰分布であった。

なお、この樹脂(6)の製造においては、しばしば重合体のゲル化が発生し、安定して樹脂(6)を得ることができず、再現性に乏しかった。

(現像剤の調合)

実施例 1

(トナー)	重量
「合成例1によってえられた樹脂(1)	100部
銅フタロシアニン	5 "
「例示化合物 A 1	2 "

上記処方組成物を混合、熔融混練後、粉碎、分級し、50wt%平均粒径(D_{50} と表記する)11 μ mのトナー粒子を調製した。

代りにスチレン680g、および*n*-ブチルメタクリレート120gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8gを使用しなかった外は、前記合成例1と同様にして、樹脂(5)を製造した。

この樹脂(5)は、前記合成例1と同様にしてその分子重量分布を調べたところ、 2.8×10^5 と 5.3×10^5 とに極大値を有していた。

比較合成例(2)

2ℓのセパラブルフラスコにトルエン400mlを入れ、フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、フラスコ内のトルエンを加熱してこれを還流した。

次いでフラスコ内に、スチレン750g、*n*-ブチルアクリレート200g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート50g および過酸化ベンゾイル10gを混合した混合物を2.5時間かけて滴下しながら、溶液重合を行なった。

前記混合物の滴下終了後に、さらに1時間かけて還流温度で重合反応を継続した。その後、前記

(キャリア)

Cu-Zn系フェライト(球形)

$D_{50} = 80 \mu$ m

上記のトナーとキャリアを重量比4:96に混合し現像剤を調合した。

比較例(1)-1

実施例1のトナー処方から例示化合物A1を除き他は同様に調合した現像剤。

比較例(1)-2

実施例1のトナー樹脂(1)を比較合成例(1)でえられた樹脂(5)に代え他は同様の現像剤。

実施例 2

(トナー)	重量
「樹脂(2)	100部
ベリレン系赤色顔料	5部
「例示化合物 A 2	2部
実施例1と同条件の処理を行い、 $D_{50} = 12.0 \mu$ mのトナーをえた。	

(キャリア)

Mg-Zn系フェライト(球形)

$D_{50} = 60 \mu m$

(現像剤)

トナー／キャリア = 4 / 96

比較例(2)－1

実施例2のトナー処方に於て例示化合物A2を同量のニグロシンSOに代え、また樹脂(2)を同量の比較合成例(2)でえた樹脂(6)に代え、他は同様とした現像剤。

比較例(2)－2

実施例2の例示化合物A2を同量のニグロシンSOに代え他は同様とした現像剤。

実施例 3

(トナー)	重量
合成例3による樹脂(3)	100部
キナクリドン系赤色顔料	5部
例示化合物 A 3	2部

調製条件実施例1に同じ。 $D_{50} = 10.5 \mu m$

(キャリア)

Ni-Mn系フェライト (球形)

$D_{50} = 70$

比較例(4)－1

実施例4から例示化合物A4を除き、代りにニグロシン系染料EXを同量用いた他は同様に調合した現像剤。

比較例(4)－2

実施例4の樹脂(4)を比較合成例2による樹脂(6)に代え、且つA4の代りにニグロシン系染料EXを同量用い、他は同様とした現像剤。

上記の現像剤を用いて電子写真複写機「U-B 1x1800」(小西六写真工業社製)により静電像の形成および現像を行ない、得られたトナー像を転写紙上に転写したうえ加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する実写テストを行ない、下記の方法により定着性、透明性を測定し、画質、トナー飛散について観察した。

これらの結果を第1表に示した。

(現像剤)

トナー／キャリア = 4 / 96(重量)

比較例(3)－1

実施例3から例示化合物A3を除き、他は同様の現像剤。

比較例(3)－2

実施例3の樹脂(3)を比較合成例(1)による樹脂(5)に代え、更に例示化合物A-3を除き他は同様とした現像剤。

実施例 4

(トナー)	重量
合成例4による樹脂(4)	100部
ジスアゾ系黄色顔料	5部
例示化合物 A 4	2部

調製条件実施例1に同じ。 $D_{50} = 10.5 \mu m$

(キャリア)

Cu-Mg-Zn系フェライト (球形)

$D_{50} = 80 \mu m$

(現像剤)

トナー／キャリア = 4 / 96 重量

第 1 表

特性 試料	定着性	画 質	透 明 性	トナー 飛 散
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
比較例(1)-1	○	△	○	△
" (1)-2	×	×	○	×
" (2)-1	×	×	×	×
" (2)-2	○	△	×	△
" (3)-1	○	△	○	△
" (3)-2	×	×	○	×
" (4)-1	○	○	×	○
" (4)-2	×	△	×	△

定着性 :

定着ローラー温度とオフセット開始温度の差で表わした。

○ : 50℃以上

以下余白

△ : 40℃～50℃

× : 40℃以下

なお、かつ180～200℃で十分定着している。

画 質 :

視 覚 で 判 断 し た

○ : 優

△ : 良

× : 不可

透 明 性 :

市販のOHPフィルムにコピーして視覚で
判 断

○ : 優

△ : 良

× : 不可

トナー飛散 :

10000 Copy後の複写機内の汚れから判断した。

第1表に明かな如く、本発明の実施例はすべてに優れた結果を示している。すなわち定着性は合成例の樹脂を用いることにより、定着器の温度が低くとも十分にコピー紙上にトナーが固着してい

イオン架橋を導入することによって、トナー粒子の粒質特性及び定着特性にまつわる問題に解決の方向を提示し、特定の帯電制御剤を適用することによってカラー化を含んで現像特性向上に有用な手段を提供できた。

た。逆に定着器の温度が高くともオフセットが生じなかった。

画質については、合成例の樹脂を用いたトナーでも実用上問題は生じなかった。又合成例の樹脂と荷電制御剤を用いたトナーは、帯電量分布が狭く、均一に帯電しているため、濃度が高く、カブリの少ない鮮鋭性の高い画質が得られた。

透明性について、有彩色の顔料を用いたトナーにおいて、合成例の樹脂と第4級アンモニウム塩を用いたトナーは、透明性がよかった。他の荷電制御剤では、トナーの彩度が悪くなると共に、透明性も低下しており、OHPフィルムに用いることができなかった。

トナー飛散については、合成例の樹脂又合成例の樹脂と荷電制御剤を用いたトナーは10000 Copy後でも複写機の内部ないし現像器の周辺を汚すことがなかった。比較例の樹脂は、飛散が激しく実用上問題が生じた。

【発明の効果】

トナー樹脂の分子量分布を双峰分布とし、また

THIS PAGE BLANK (USPTO)